

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 1 5 日
Date of Application:

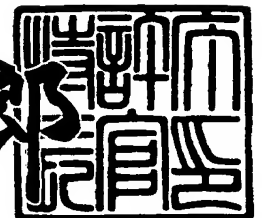
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 0 7 2 7 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 0 7 2 7 2]

出 願 人 エチル・ジャパン株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



【書類名】 特許願

【整理番号】 200212049

【提出日】 平成15年 1月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

 【住所又は居所】 アメリカ合衆国バージニア州ミッドロッシアン・ウッズ
 テラス・ハイベリー 14913

 【氏名】 ジェフェリー・エル・ミルナー

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都狛江市和泉本町 2丁目 20番 7号

 【氏名】 関 雅夫

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区南青山五丁目 4番 51号 203号室

 【氏名】 八並 憲治

【発明者】

 【住所又は居所】 アメリカ合衆国バージニア州グレンアレン・トレイウエ
 イ 10905

 【氏名】 ロジャー・エム・シーツ

【特許出願人】

 【識別番号】 593065305

 【氏名又は名称】 エチル・ジャパン株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100060782

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小田島 平吉

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 019666

 【納付金額】 21,000円



【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 長寿命で熱安定性に優れたギア油組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

成分 A としての 100℃における動粘度が約 4 ～ 32 cSt の基油、
成分 B としての銅腐食減量試験において硫黄活性が約 125 mg よりも大きい
ヒドロカルビルポリスルフィド、
成分 C としてのジヒドロカルビルジチオリン酸エステルまたは塩、および
成分 D としてのジヒドロカルビル（モノ）チオフォスフェートアミン塩を含有
するギア油組成物。

【請求項 2】 成分 B がアルキルジスルフィド、アルキルトリスルフィドお
よびアルキルテトラスルフィドの混合物を含んで成ることを特徴とする請求項 1
記載のギア油組成物。

【請求項 3】 成分 B が 1 種のジブチルポリスルフィドを含んで成る
ことを特徴とする請求項 3 記載のギア油組成物。

【請求項 4】 該ジブチルポリスルフィドの重量%がギア油の約 3.
5%より少ない量であることを特徴とする請求項 3 記載のギア油組成物。

【請求項 5】 成分 C がジシクロペンタジエンおよびジアルキルジチオリン
酸の反応混合物であることを特徴とする請求項 1 記載のギア油組成物。

【請求項 6】 成分 C の重量%がギア油の約 0.1 ～ 約 6.0%であること
を特徴とする請求項 5 記載のギア油組成物。

【請求項 7】 成分 D が実質的にフォスファイトを含んでいないことを特徴
とする請求項 1 記載のギア油組成物。

【請求項 8】 成分 D がジブチルヒドロジェンフォスファイト、硫黄およ
び少なくとも 1 種以上のアミンの混合物またはそれらから得られる生成物である
ことを特徴とする請求項 1 記載のギア油組成物。

【請求項 9】 成分 D の重量%がギア油の約 0.01 ～ 約 1.0%であるこ
とを特徴とする請求項 7 記載のギア油組成物。

【請求項 10】 銅腐食防止剤、防錆剤、および消泡剤の少なくとも 1 種を

さらに含むことを特徴とする請求項1記載のギア油組成物。

【請求項11】 硼素化無灰分散剤をさらに含むことを特徴とする請求項1記載のギア油組成物。

【請求項12】 該分散剤が琥珀酸イミドであることを特徴とする請求項1記載のギア油組成物。

【請求項13】 該分散剤はマンニッヒ (Mannich) 塩基分散剤であることを特徴とする請求項11記載のギア油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は自動車の手動変速装置の要求性能と自動車の最終減速装置 (final drive automotive gear) の要求性能との両方をバランスさせるギア油組成物に関する。本発明の組成物は臭気が少なく、金属清浄剤を使用せずに、許容し得るGL-4およびGL-5の性能、高温における酸化安定性、耐摩耗性能、耐銅腐食性能、および手動変速装置での満足すべきシンクロ特性を与える。

【0002】

【従来の技術】

本発明は大型車 (HD) 等の最終減速機および変速機の用途に使用されるギア油組成物に関する。特に本発明は長寿命 (extended drain) で熱安定性に優れたギア油組成物に関する。ギア油は手動変速機や最終減速装置の厳しい条件で使用される点で他の潤滑剤とは大きく異なっている。

ギア油組成物と他の潤滑剤との主要な相違点は、極圧 (EP) 剤が存在していることである。これらの極圧剤は高濃度の硫黄を含むことがよくあり、他の潤滑剤では許容できない酸化劣化に伴う問題を引き起こす。

【0003】

また、手動変速機および最終減速機に使用されるギア油に対しても、それぞれ異なった要求性能が求められている。

例えば、最終減速機ギアでは高いEP性能を必要とする。現在、保守を容易にす

るために手動変速機および最終減速機の両方に使用できるギア油が必要とされている。

【0004】

例えば、特許文献1には、手動変速機および最終減速機の両方に使用される自動車用のギア油組成物が記載されている。この特許はフォスファイトを含む3種の特殊な耐摩耗添加剤、並びにアルキルー t-ブチルトリスルフィドの極圧添加剤を記載している。しかしアルキルー t-ブチルトリスルフィドは熱安定性に優れているが、十分な極圧性能をもたず、非常に高い添加量にするか、または他の極圧添加剤を添加しなければ満足な GL-5 での L-42 ギアアクスルショック試験性能を発揮しない。さらに、フォスファイトはトリスルフィドと反応して、好ましくない臭気のあるメルカプタン副成物を生成する。更に、フォスファイトは高温における摩耗防止に対し、十分な慣らし (break-in) 性能を与えない。

【0005】

【特許文献1】

特開 2000-328084 号公報

【0006】

【本発明の概要】

最も広い概念において本発明は

- (a) 100℃における粘度が約 4 ~ 32 cSt の基油、
- (b) 一定レベル以上の硫黄活性をもつヒドロカルビルポリスルフィド、
- (c) ジヒドロカルビルジチオリン酸エステルまたは塩、および
- (d) フォスファイトを実質的に含まないジヒドロカルビル (モノ) チオフォスフェートアミン塩を含んで成る改善されたギア油組成物に関する。

【0007】

本発明によれば公知技術に比べ下記の利点が得られる。

【0008】

- (1) 最終減速機ギア性能およびシンクロ特性をバランスさせるために金属清浄剤を必要としない。

【0009】

(2) 良好な熱安定性 (I S O T) およびクリーンギアの性能 (L-60-1) が得られる。

【0010】

(3) 臭気の少ない組成物が得られる。

【0011】

(4) 高温におけるギアアクスルおよび軸受け (b e a r i n g) 試験における摩耗が少ない。

【0012】

(5) G L-5 の性能を犠牲にすることなく E P 添加剤 (アルキルポリスルフィド) の濃度を最低限度に抑制できる。

【0013】

【好適な態様の詳細な記述】

本明細書および特許請求の範囲において、「重量%」という用語は全組成物の重量に関して記載された成分の百分率を意味するものとする。

【0014】

成分 A : 基油

一般的に、本発明に使用される基油は天然の (例えば鉱油または植物油) または合成の油、或いはそれらの配合物からつくることができる。適当な鉱油の中には任意の原料の原油から精製された任意の粘度をもつものが含まれる。鉱油基油の製造には標準的な精製方法を使用できる。本発明の組成物に使用される一般的な潤滑基油には、ブライトストック (b r i g h t s t o c k)、残油、水素化分解精製基油および溶媒抽出精製したナフテン油がある。このような油およびそれらの配合物は当業界の専門家に広く知られた多くの通常の方法で製造されている。

【0015】

適当な合成オイルの中には C₂ ~ C₁₂ オレフィンの単独および共重合体、モノアルコールおよびポリオール等のカルボン酸エステル、ポリエーテル、シリコンオイル、ポリグリコール、珪酸エステル、アルキル化芳香族化合物、カーボ

ネート、チオカーボネート、オルト蟻酸エステル、およびハロゲン化炭化水素等がある。このような油の代表的なものは $C_2 \sim C_{12}$ モノオレフィン炭化水素の単独および共重合体、アルキルベンゼン（例えばドデシルベンゼン、ジドデシルベンゼン、テトラデシルベンゼン、ジー（2-エチルヘキシル）ベンゼン、ワックス-アルキル化ナフタレン）、およびポリフェニル類（例えばビフェニル、ターフェニル）である。

【0016】

アルキレンオキシドの重合体および共重合体、並びに末端のヒドロキシル基がエステル化、エーテル化等によって変性されているその誘導体は、本発明で有用な合成オイルの種類である。これらの例としては、アルキレンオキシド、例えばエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドを重合させてつくられたオイルがあり、これらのポリアルキレン重合体のアルキルおよびアリアルエーテル、例えば平均分子量が1,000のメチルポリイソプロピレングリコールエーテル、および分子量が500~1,000のポリエチレングリコールのジフェニルエーテルが本発明において有用である。分子量が1,000~1,500のプロピレングリコールのジエチルエーテルまたはモノ-およびポリ-カルボン酸エステルも有用である。

【0017】

他の適当な種類の合成オイルは、種々のアルコール、例えば、限定されるものではないがブチルアルコール、ヘキシルアルコール、およびドデシルアルコールとジカルボン酸（例えばフタル酸、リノレン酸二量体）とのエステルを含んでいる。これらのエステルの特定例には、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ドデシル、フマル酸ジー-n-ヘキシル、並びに1モルのセバチン酸を2モルのテトラエチレングリコールおよび2モルの2-エチルヘキサン酸と反応させて得られる複合エステルが含まれる。

【0018】

使用できる他のエステルとしては、 $C_3 \sim C_{18}$ モノカルボン酸とポリオール並びにポリオールエーテル、例えばネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、およびジペンタエリスリトールからつくられる

ものが含まれる。例としてはトリペラルゴン酸トリメチロールプロパン、テトラカプロン酸ペンタエリスリトール、 $C_4 \sim C_{14}$ ジカルボン酸型の酸と1種またはそれ以上の脂肪族二価 $C_3 \sim C_{12}$ アルコールから誘導されるポリエステル、例えばアゼライン酸またはセバチン酸と2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサジオールから誘導されるものがある。

【0019】

シリコーンオイル、例えばポリアルキル-、ポリアリール-、ポリアルコキシ-またはポリアリーロキシ-シロキサン・オイルおよび珪酸エステル油（例えば珪酸テトラエチル、珪酸テトライソプロピルおよびポリ（メチルフェニル）シロキサン）は本発明のギア油に有用な他の種類の合成潤滑剤である。

【0020】

また $C_6 \sim C_{16}$ α -オレフィンの水素化されたまたは水素化されていない液体オリゴマー、例えば1-デセンからつくられる水素化されたまたは水素化されていないオリゴマーも基油または基油の成分として有用である。

【0021】

基油または基油の成分として使用できる典型的な植物油には、ひまし油、オリーブ油、落花生油、トウモロコシ油、大豆油、亜麻仁油等が含まれる。このような油は必要に応じ部分的にまたは完全に水素化されていることができる。

【0022】

本発明に従えば、基油は変速機、最終減速機の用途に使用されるギア油の性能を低下させないような要求粘度特性に合致する粘度、および引火点をもっていなければならない。即ち有用な基油の100℃における動粘度は約4.0～約32.0 cStである。

【0023】

成分B

本発明の組成物は、硫黄活性が銅腐食減量試験（CCT減量試験）において約125mgよりも大きいヒドロカルビルポリスルフィドを含む組成物Bを含有している。CCT減量試験（後述）で測定された硫黄活性により銅腐食性に基づいた極圧添加剤が同定される。これは、極圧ショック試験を合格するのに必要な効

果的な保護皮膜が形成出来る極圧添加剤中の硫黄活性レベルの目安である。
この保護皮膜はGL-5のギアショック試験性能に必要である。一方EP添加剤の化学構造はIndiana Stirring and Oxidation Test ("ISOT")のベンチ試験(これはまた日本JIS規格K-2514「潤滑油-酸化安定度試験法」としても知られている)における銅触媒の腐食による重量減に大きな影響を与える。ISOTにおいて銅触媒の重量減が少ないことは、銅を保護することが必要な変速機の用途において寿命を延命させ得ると言い換えることができる。極圧添加剤からの高いCCT減量値と、少ないISOTでの銅の重量減の組み合わせが、極圧性能と銅腐食防止性能の望ましいバランスを持ったEP添加剤を規定する上で助けになる。ISOTのベンチ試験において銅を著しく減量させる極圧添加剤は、手動変速機の銅の構成成分を腐食摩耗させ得る。この様な強い極圧添加剤は清浄剤を加えて手動変速機での性能を改善する必要がある。

【0024】

好適な態様においては、ヒドロカルビルポリスルフィドはアルキルポリスルフィドである。さらに他の好適な態様においては、アルキルポリスルフィドは、硫黄活性がCCT減量試験で125mgよりも大きいようなテトラ-、トリ-および/またはジスルフィドの混合物である。これによって、添加量を非常に高くするか或いは他の極圧添加剤を添加するようなことをせずに、十分な極圧性能を得ることができる。成分Bのヒドロカルビル部分は、炭素数約2~15の直鎖または分岐した炭素鎖を有する脂肪族ヒドロカルビル基、飽和または不飽和のアルキル基、アルケニル基および芳香族炭化水素基から成る群から選ぶことができる。具体的には該ヒドロカルビル部分は、限定されるものではないが、エチル、1-プロピル、2-プロピル、n-ブチル、t-ブチル、ノニル、プロベニル、ブテニル、ベンジル、フェニル等を含んでいることができる。

【0025】

ヒドロカルビルポリスルフィドは、限定されるものではないが、ジシクロヘキシルポリスルフィド、ジフェニルポリスルフィド、ジベンジルポリスルフィド、ジノニルポリスルフィドおよびジ-t-ブチルポリスルフィドの混合物、例えば

ジ-*t*-ブチルトリスルフィド、ジ-*t*-ブチルテトラスルフィドおよびジ-*t*-ブチルペンタスルフィドの混合物を含んでいることができる。

【0026】

最も好適な成分Bはジ-*t*-ブチルポリスルフィドである。

【0027】

成分Bの重量%はギア油組成物の全重量に関して好ましくは3.5%より、最も好ましくは2.5%よりも少ない。成分Bの好適な濃度は、ギア油組成物に対し硫黄分の寄与が1.3%より少ないような濃度でなければならない。これによって極圧性能と銅の腐食防止性能との間にバランスを取ることができる。好適な活性硫黄種の最低硫黄活性レベルはCCT減量試験における硫黄活性が約125mgである。

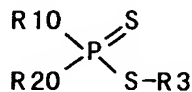
【0028】

成分C

本発明の組成物はジヒドロカルビルジチオリン酸のエステルまたは塩を含む成分Cを含有している。成分Cのヒドロカルビル部分は、炭素数約2～12の直鎖または分岐した炭素鎖を有する脂肪族ヒドロカルビル基、飽和または不飽和のアルキル基、アルケニル基、および芳香族炭化水素基から成る群から選ぶことができる。具体的には該ヒドロカルビル部分は、独立にエチル、1-プロピル、2-プロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、ノニル、プロペニル、ブテニル、ベンジル、フェニル等を含んでいることができる。好適な具体化例は下記のものである。

【0029】

【化1】



【0030】

ここでR¹、R²およびR³は独立にアルキルまたは芳香族の基であることができ、R¹およびR²は同一であるか、数種のアールコールから誘導される混合物であることができる。

【0031】

最も好適な成分Cはジシクロペンタジエンおよびジアルキルジチオリン酸の混合物から得られる反応生成物である。

【0032】

成分Cの重量%はギア油の全量に関して好ましくは約0.1~約6%、最も好ましくは0.1~2.5%である。

【0033】

成分D

本発明の組成物はジヒドロカルビル（モノ）チオフォスフェートアミン塩を含む成分Dを含有している。成分Dはフォスファイトを実質的に含んでいてはならない。フォスファイトを実質的に含まないとは、 ^31P nmr スペクトルの8~7 ppmの領域にピークを持たない事である（検出レベルが5 ppmより優れたQE300nmrを使用）。

【0034】

成分Dのヒドロカルビル部分は、炭素数約2~約24の直鎖または分岐した炭素鎖を有する脂肪族ヒドロカルビル基、飽和または不飽和のアルキル基、アルケニル基、および芳香族炭化水素基から成る群から選ぶことができる。具体的には、該ヒドロカルビル部分は、独立にエチル、1-プロピル、2-プロピル、n-ブチル、t-ブチル、ノニル、プロベニル、ブテニル、ベンジル、フェニル等を含んでいることができる。

【0035】

一つの態様においては本発明のアミン塩の製造にはヒドロカルビルアミンが有用である。これらのアミンは、ヒドロカルビル部分の炭素数が約4~約30、さらに好ましくは約8~約20の1級ヒドロカルビルアミンであることができる。ヒドロカルビル基は飽和または不飽和であることができる。

【0036】

1級飽和アミンの代表的な例は脂肪族の1級脂肪アミンとして知られているものであり、商品としては「Armeen^(R)」として知られている（米国イリノイ州、ChicagoのAkzo Nobel Chemicalsから市販さ

れている)。典型的な脂肪アミンにはアルキルアミン、例えば *n*-ヘキシルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-デシルアミン、*n*-ドデシルアミン、*n*-テトラデシルアミン、*n*-ペンタデシルアミン、*n*-ヘキサデシルアミン、*n*-オクタデシルアミン（ステアリルアミン）等が含まれる。これらの Armeen 1 級アミンは精製品および工業用の両方が入手できる。精製品は純粋な反応生成物を与えるが、工業用のアミンの場合は反応でアミドおよびイミドを含むことがある。Akzo 社の Armeen-C、Armeen-O、Armeen-OL、Armeen-T、Armeen-HT、Armeen-S および Armeen-SD のような混合脂肪アミンも適している。

【0037】

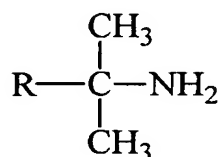
他の好適な態様において本発明の組成物のアミン塩は、アルキル基の中に少なくとも約 4 個の炭素原子をもつ *t*-脂肪族 1 級アミンから誘導されるものである。大部分の場合これらのアミン塩はアルキル基中の全炭素数が約 30 以下のアルキルアミンから誘導される。

【0038】

通常 *t*-脂肪族 1 級アミンは式

【0039】

【化 2】



【0040】

で表されるモノアミンである。ここで R は炭素数 1 ～ 約 30 のヒドロカルビル基である。このようなアミンは、*t*-ブチルアミン、*t*-ヘキシル 1 級アミン、1-メチル-1-アミノシクロヘキサン、*t*-オクチル 1 級アミン、*t*-デシル 1 級アミン、*t*-ドデシル 1 級アミン、*t*-テトラデシル 1 級アミン、*t*-ヘキサデシル 1 級アミン、*t*-オクタデシル 1 級アミン、*t*-テトラコサニル 1 級アミン、*t*-オクタコサニル 1 級アミンで例示される。

【0041】

本発明の目的に対してはアミンの混合物も有用である。この種のアミンの混合物の例としては、 $C_{11} \sim C_{14}$ t-アルキル1級アミンである「Primene 81R」、および $C_{18} \sim C_{22}$ t-アルキル1級アミンの同様な混合物である「Primene JM-T」がある（両方ともRohm and Haas Companyから市販されている）。t-アルキル1級アミンおよびその製造法は当業界の専門家には公知であり、従ってこれ以上の説明は不必要であろう。本発明の目的に有用なt-アルキル1級アミンおよびその製造法は米国特許2,945,749号に記載されている。この特許明細書のこの点に関する記載は引用することにより本明細書に組み入れられている。

【0042】

炭化水素鎖がオレフィン型の不飽和基を含んでいる1級アミンも同様に極めて有用である。即ちアルキル基（R）は鎖の長さに依存して1個またはそれ以上のオレフィン型不飽和基を含んでいることができるが、通常は炭素原子10個当たり2個以上の二重結合を含んではない。代表的なアミンはドデセニルアミン、ミリストレイルアミン、パルミトレイルアミン、オレイルアミンおよびリノレイルアミンである。このような不飽和アミンもまたArmeenの商品名で市販されている。

【0043】

2級アミンは上記アルキル基を2個（R'、R''）含むジアルキルアミンを含んでおり、例えばArmeen-2CおよびArmeen-2HTのような市販の脂肪2級アミンおよびまた混合ジアルキルアミンを含み、ここでR'は脂肪アミンであり、R''はメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、ブチル等のような低級アルキル基（炭素数1～9）であるか、或いはR''が他の非反応性または極性の置換基（CN、アルキル、カルボアルコキシ、アミド、エーテル、チオエーテル、ハロ、スルフォキシド、スルホン）をもったアルキル基であって、該基の炭化水素特性が実質的に損なわれない基であることができる。脂肪ポリアミンはモノーまたはジアルキルの、対称または非対称のエチレンジアミン、プロパンジアミン（1, 2および1, 3）、およびこれらのポリアミン類似体を含ん

でいる。適当な市販の脂肪ポリアミンは Duomeen^(R) の商品名で Akzo Nobel 社から市販されている。適当なポリアミンには Duomeen C (N-ココ-1, 3-ジアミノプロパン)、Duomeen S (N-ソイヤアルキルトリメチレンジアミン)、Duomeen T (N-タロウ-1, 3-ジアミノプロパン)、または Duomeen OL (N-オレイル-1, 3-ジアミノプロパン) が含まれる。

【0044】

最も好適な成分 D はジブチルハイドロジェンフォスファイト、硫黄およびアミンの混合物またはそれらから得られる生成物である。

【0045】

成分 D の重量% はギア油の全重量に基づき約 0.01 ~ 約 1.0 重量% であることが好ましい。

【0046】

他の成分

本発明の組成物は下記の化合物の 1 種またはそれ以上を含んでいることができる。

【0047】

本発明を実施する際に使用できる 1 種の銅腐食防止剤はチアゾール、トリアゾールおよびチアジアゾールから成っている。その例としてはベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、オクチルトリアゾール、デシルトリアゾール、ドデシルトリアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、2-メルカプト-5-ヒドロカルビルチオ-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス(ヒドロカルビルチオ)および2, 5-ビス(ヒドロカルビルジチオ)-1, 3, 4-チアゾールがある。好適な化合物は1, 3, 4-チアジアゾール、特に2-ヒドロカルビルジチオ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾールおよび2, 5-ビス(ヒドロカルビルジチオ)-1, 3, 4-チアゾールであり、これらの内の多くのものは市販品として入手できる。銅の腐食に対する他の適当な腐食防止剤はエーテルアミン; エトキシ化アミン、エトキシ化フェノールおよびエトキシ化アルコールのようなポリエト

キシル化された化合物；およびイミダゾール等を含んでいる。

【0048】

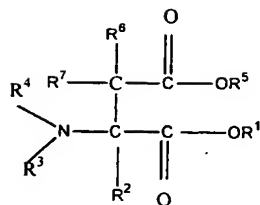
また本発明の組成物は随時防錆剤を含んでいることができる。これは鉄金属の表面の腐食を防止する単一化合物または化合物の混合物であることができる。このような材料は油溶性のモノカルボン酸、例えば2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ベヘニン酸、セロチン酸等、および油溶性のカルボン酸、例えばトール油脂肪酸、オレイン酸、リノレン酸等からつくられるダイマー酸およびトリマー酸を含んでいる。他の適当な防錆剤にはアルケニル基が炭素原子を10以上含むアルケニル琥珀酸、例えばテトラプロペニル琥珀酸、テトラデセニル琥珀酸、ヘキサデセニル琥珀酸等；分子量範囲が600～3000の長鎖の α , ω -ジカルボン酸；および同様の化合物が含まれる。この種の生成物は現在種々の販売元から入手でき、例えばダイマー酸およびトリマー酸はHYSTRENE^(R)の商品名で Witco Chemical CorporationのHumco Chemical Divisionから、またEMPOL^(R)の商品名でEmery Chemicalsから市販されている。他の有用な酸性の防錆剤は、アルケニル基の中の炭素数が8～24のアルケニル琥珀酸とポリグリコールのようなアルコールとのモノエステルである。これに対応するようなアルケニル琥珀酸のモノアミドも有用である。

【0049】

これらのカルボン酸型の防錆剤は、酸の形で加えられるが、そのカルボン酸基の一部または全部を組成物中に存在する過剰のアミンによって中和することができる。他の有用な防錆剤はエーテルアミン；酸性リン酸エステル；アミン；ポリエトキシ化された化合物、例えばエトキシアミン、エトキシフェノール、エトキシアルコール；イミダゾリン；および式

【0050】

【化3】



【0051】

で表されるアミノ琥珀酸およびその誘導体のいずれかを含んでいる。ここで各R¹、R²、R⁵、R⁶およびR⁷は独立に水素原子または炭素数1～30のヒドロカルビル基であり、各R³およびR⁴は独立に水素原子、炭素数1～30のヒドロカルビル基、または炭素数1～30のアシル基を表わす。基R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶およびR⁷は、ヒドロカルビルの形をしている場合、例えばアルキル、シクロアルキルまたは芳香族含有の基であることができる。好ましくはR¹とR⁵は同じであるか、相異なった直鎖または分岐した鎖をもつ炭素数最高20の炭化水素基である。最も好ましくはR¹およびR⁵は炭素数3～6の飽和した炭化水素基であり、R²、R³またはR⁴のいずれか、R⁶およびR⁷は、それらがヒドロカルビル基の形をしている場合、同一または相異なった直鎖または分岐した鎖をもつ飽和炭化水素基であることが好ましい。

【0052】

R¹とR⁵とが同じであるか、或いは炭素数3～6の異なったアルキル基であり、R²は水素原子であり、R³またはR⁴のいずれかが炭素数15～20のアルキル基であるか或いは炭素数2～10の飽和または不飽和カルボン酸から誘導されるアシル基であるアミノ琥珀酸のジアルキルエステルを使用することが好ましい。アミノ琥珀酸誘導体の最も好適なものは、上記式においてR¹およびR⁵がイソブチルであり、R²が水素原子、R³はオクタデシルおよび／またはオクタデセニル、R⁴は3-カルボキシー-1-オキソ-2-プロペニルであるアミノ琥珀酸のジアルキルエステルである。このようなエステルにおいてはR⁶およびR⁷は最も好ましくは水素である。

【0053】

組成物に場合により使用されうる適当な消泡剤にはシリコーン重合体および有

機重合体、例えばアクリレート重合体が含まれる。H. T. Kerner 著、F o a m C o n t r o l A g e n t s (Noyes Data Corporation, 1976 発行, 125-176 頁) には種々の消泡剤が記載されている。シリコン型の消泡剤混合物、例えば種々の他の物質と組み合わせた液体のジアルキルシリコン重合体も有効である。このような混合物の典型的なものはポリアクリレートと混合したシリコン重合体、1 種またはそれ以上のアミンと混合したシリコン重合体、および 1 種またはそれ以上のアミンカルボキシレートと混合したシリコン重合体である。他のこのような混合物にはジメチルシリコン油と (i) 脂肪酸と多価アルコールの部分脂肪酸エステル (米国特許 3, 235, 498 号)、(ii) アルコキシル化された脂肪酸と多価アルコールの部分エステル (米国特許 3, 235, 499 号) ; (iii) ポリアルコキシル化された脂肪族アミン (米国特許 3, 235, 501 号) ; および (iv) アルコキシル化された脂肪酸 (米国特許 3, 235, 502 号) との組み合わせが含まれる。

【0054】

本発明の組成物には無灰分散剤を場合により使用することができ、これは無灰カルボキシル分散剤、マンニッヒ (Mannich) 塩基分散剤、重合体のポリアミン分散剤、およびこれらを後修飾処理した分散剤を含んでいる。使用する場合、少なくともこれら無灰分散剤の一部は硼素化した (boronated) 無灰分散剤であることが好ましい。これらは典型的には分散剤を硼素化剤 (boronating agent) と共に約 100℃ 以上の適当な温度に加熱することによってつくられる。無灰分散剤を硼素化する適当な方法は、例えば米国特許 3, 087, 936 号; 3, 254, 025 号; 3, 281, 428 号; 3, 282, 955 号; 2, 284, 409 号; 2, 284, 410 号; 3, 338, 832 号; 3, 344, 069 号; 3, 533, 945 号; 3, 658, 836 号; 3, 703, 536 号; 3, 718, 663 号; 4, 455, 243 号; および 4, 652, 387 号に記載されている。

【0055】

カルボキシル型の無灰分散剤はアシル化剤 (例えばモノカルボン酸、ジカルボ

ン酸または他の多価カルボン酸またはそれらの誘導体) と1種またはそれ以上のポリアミンおよび／またはポリヒドロキシ化合物との反応生成物である。これらの生成物は英国特許1, 306, 529号および次の米国特許3, 163, 603号; 3, 184, 474号; 3, 215, 707号; 3, 219, 666号; 3, 271, 310号; 3, 272, 746号; 3, 281, 357号; 3, 306, 908号; 3, 311, 558号; 3, 316, 177号; 3, 340, 281号; 3, 341, 542号; 3, 346, 493号; 3, 381, 022号; 3, 399, 141号; 3, 415, 750号; 3, 433, 744号; 3, 444, 170号; 3, 448, 048号; 3, 448, 049号; 3, 451, 933号; 3, 454, 607号; 3, 467, 668号; 3, 522, 179号; 3, 541, 012号; 3, 542, 678号; 3, 574, 101号; 3, 576, 743号; 3, 630, 904号; 3, 632, 510号; 3, 632, 511号; 3, 697, 428号; 3, 725, 441号; 3, 868, 330号; 3, 948, 800号; 4, 234, 435号; および Re 26, 433号を含む多くの特許に記載されている。

【0056】

カルボキシル型の無灰分散剤には幾つかの小分類がある。好適な型を構成するこのような小分類の一つは、ポリアミン琥珀酸アミド、もっと好ましくは琥珀酸基がヒドロカルビル置換基、通常は炭素数が少なくとも30のアルケニル置換基をもつポリアミン琥珀酸イミドである。これらの分散剤は通常ポリアミンを、アルケニル琥珀酸またはその酸無水物、例えばポリイソブテニル基が500～5,000、好ましくは700～2,500、さらに好ましくは1,400よりも大きな分子量をもつポリイソブテニル琥珀酸または酸無水物と反応させることによってつくられる。このような化合物をつくるのに使用されるポリアミンは、炭化水素琥珀酸またはその酸性誘導体、例えば酸無水物、低級アルキルエステル、酸ハロゲン化物、または酸エステルと反応してイミド基を生じることができる1級アミノ基を少なくとも1個含んでいる。このような無灰カルボキシル型の分散剤をつくるのに使用されるポリアミンを記載した文献は多数存在している。例えば簡単なポリアミンだけではなく、このようなカルボキシル型の分散剤をつくる際

に使用するのに適したアミドアミン付加物を記載した米国特許 5, 034, 018 号を参照のこと。このような分散剤の代表的な例は米国特許 3, 172, 892 号; 3, 202, 678 号; 3, 216, 936 号; 3, 219, 666 号; 3, 254, 025 号; 3, 272, 746 号; 4, 234, 435 号; および 5, 034, 018 に記載されている。本明細書においては「琥珀酸イミド」という言葉は、アミン反応原料と炭化水素置換カルボン酸または酸無水物（または同様な酸性誘導体）との間の反応によって得られる完全な反応生成物を意味し、該生成物は、1 級アミノ基と酸無水物部分との反応によって得られる型のイミド結合の他に、アミド、アミジンおよび／または塩の結合をもつことができる化合物も包含するものとする。

【0057】

重合ポリアミン分散剤は塩基性のアミノ基と油溶性の基（例えば少なくとも炭素数約 8 以上の側鎖アルキル基）を含む重合体である。このような材料には、限定されるものではないが、メタクリル酸デシル、ビニルデシルエーテル、または比較的高分子量のオレフィンとアクリル酸アミノアルキルおよびアミノアルキルアクリルアミドとの共重合体が含まれる。重合ポリアミン分散剤の例は米国特許 3, 329, 658 号; 3, 449, 250 号; 3, 493, 520 号; 3, 519, 565 号; 3, 666, 730 号; 3, 687, 849 および 3, 702, 300 号に記載されている。

【0058】

本発明に関連して使用できるマンニツヒ塩基分散剤は長鎖の炭化水素置換フェノールと 1 種またはそれ以上の脂肪族アルデヒド、通常はフォルムアルデヒドまたはフォルムアルデヒド前駆体、および 1 種またはそれ以上のポリアミン、通常は 1 種またはそれ以上のポリアルキレンポリアミンとの縮合生成物である。マンニツヒ縮合生成物の例は、多くの場合硼素化したマンニツヒ塩基分散剤およびその製造を含め、次の米国特許 2, 459, 112 号; 2, 962, 442 号; 2, 984, 550 号; 3, 036, 003 号; 3, 166, 516 号; 3, 236, 770 号; 3, 368, 972 号; 3, 413, 347 号; 3, 442, 808 号; 3, 448, 047 号; 3, 454, 497 号; 3, 459, 661 号

; 3, 493, 520号; 3, 539, 633号; 3, 558, 743号; 3, 586, 629号; 3, 591, 598号; 3, 600, 372号; 3, 634, 515号; 3, 649, 229号; 3, 697, 574号; 3, 703, 536号; 3, 704, 308号; 3, 725, 277号; 3, 725, 480号; 3, 726, 882号; 3, 736, 357号; 3, 751, 365号; 3, 756, 953号; 3, 793, 202号; 3, 798, 165号; 3, 798, 247号; 3, 803, 039号; 3, 872, 019号; 3, 904, 595号; 3, 957, 746号; 3, 980, 569号; 3, 985, 802号; 4, 006, 089号; 4, 011, 380号; 4, 025, 451号; 4, 058, 468号; 4, 083, 699号; 4, 090, 854号; 4, 354, 950号; および 4, 485, 023号に記載されている。

【0059】

本発明のギア油の硼素含量はその全てを硼素化した無灰分散剤を使用することによって導入することができる。別法として、1種または他の硼素含有添加剤化合物、例えば多価アルコールの部分硼酸エステル、好ましくは琥珀酸イミドで錯体化したもの（例えば米国特許 4, 455, 243号）を使用することにより、または微分散させた水和した無機硼酸塩（例えば米国特許 3, 997, 454号）を使用することにより、或いはその全てを1種またはそれ以上の他の適当な型の硼素含有化合物を使用することによって導入することができる。2種またはそれ以上の異なった種類の油に可溶なまたは分散させ得る硼素含有化合物、例えば1種またはそれ以上の硼素化した無灰分散剤と、微粉末の分散した水和無機硼酸塩または多価アルコールの部分硼酸エステルとの組み合わせを基油に添加する方法もまた他の適切な方法である。本発明の組成物に含まれる硼素の量は、好ましくは少なくとも50重量%、もっと好ましくは少なくとも75重量%が硼素化した無灰分散剤から導入される。最も好ましくは該組成物の硼素の含量は、もし存在するなら、実質的にすべて（即ち硼素含量の90～100重量%）が1種またはそれ以上の硼素化した無灰分散剤から本発明の組成物に導入される。

【0060】

分散剤に関連して本明細書で使用される「無灰」という用語は、恐らくは痕跡

量の金属性の不純物または汚染物質以外は金属元素成分を含まない事実を意味するものと了解すべきである。使用される分散剤は恐らくは硼素または燐のいずれかまたは両方を含んでいるので、この言葉は生成物が全く残渣を生じないことを意味するものではない。これらの元素は金属元素ではないが、分散剤中に存在するこれらの元素により少量の沈澱が生じることがある。

【0061】

上記のように本発明の組成物は実質的に金属元素を含まず、また実質的にハロゲン元素を含んでいない。このことは、任意の金属元素含有添加剤成分を使用した場合、ギア油組成物は添加された金属元素含有添加剤によって導入される金属元素が全部で500ppより多くならない量の金属元素しか含まないように金属元素含有添加剤成分が使用され、任意のハロゲン元素含有添加剤を使用した場合には、ギア油組成物は添加されたハロゲン元素含有添加剤によって導入されるハロゲン元素が全部で300ppmより多くならない量のハロゲン元素しか含まないようにハロゲン元素含有添加剤が使用されることを意味する。金属元素含有添加剤は全く使用しないことが好ましい。典型的には、ギア油組成物の中に1種またはそれ以上の添加剤成分中の不純物として痕跡量の塩素が導入される可能性がある。例えば琥珀酸誘導体の無灰分散剤では、ポリイソブテニル琥珀酸無水物のような琥珀酸アシル化剤の組成物をつくる場合、通常塩素を使用してポリイソブテンとマレイン酸との反応を促進する。従ってこのような分散剤を使用して仕上げられたギア油組成物は少量の塩素を含み易い。同様に、或る種の有機硫黄耐摩耗剤および／または極圧剤は、その製造に塩素含有原料が使用された場合、少量の残留塩素を含んでいることがある。このような残留量の塩素は製造された有機硫黄耐摩耗剤および／または極圧剤の中に存在し、この方法で仕上げられたギア潤滑剤の中に導入されることある。しかし本発明を実施する場合、これらのハロゲン成分を利用する（例えば耐摩耗性能または極圧性能を得るために）ためにハロゲン化された添加剤を故意に使用することは避けることが好ましい。

【0062】

本発明の好適なギア油組成物は、組成物の100℃における動粘度が少なくとも約12cStで、好適なブルックフィールド粘度が-40℃において約150

、000cP以下であり、最も好ましくはブルックフィールド粘度が-26℃において約150,000以下であるような割合で各成分を用いる。また硫黄を含む耐摩耗および／または極圧剤が、硫黄化されたオレフィン炭化水素と脂肪族ポリスルフィドとの混合物から選ばれ、無灰分散剤が硼素化されたアルケニル琥珀酸イミド、硼素化されたアルケニル琥珀酸エステル、および硼素化されたアルケニル琥珀酸エステルイミドから選ばれる少なくとも1種の琥珀酸誘導体の無灰分散剤であり、もし硼素が存在するならば組成物の全硼素含量は琥珀酸誘導体の無灰分散剤から導入され、また該組成物は金属含有添加剤を含まない組成物が好適である。

【0063】

下記実施例により本発明を例示する。これらの実施例において特記しない限りすべての割合は重量による。これらの実施例は本発明の包括的な態様をいかなる方法においてもを限定する意図はなく、また実際に限定しておらず、さらに限定していると考えるべきではない。

【0064】

実施例

本発明のギア油組成物の成分を表1に示す。

【0065】

【表1】

表1

試料	A	B	C	D	E	F
耐摩耗性						
ジチオリン酸エステル	Y	Y	Y	Y	Y	Y
チオリン酸塩			Y	Y	Y	Y
ジアルキルホスフィット	Y					
酸性リン酸塩	Y	Y	Y	Y		
EP添加剤	SIB	SIB	ジ-n-ブチル ホリスルフィット	トリスルフィット	ジ-n-ブチル ホリスルフィット	トリスルフィット
EPの硫黄活性	55	55	126	4	126	4
金属清浄剤	なし	なし	なし	なし	なし	なし
パッケージからのS%	1.5	1.5	1.4	1.4	1.4	1.4
パッケージからのP%	0.13	0.19	0.14	0.14	0.13	0.13

【0066】

ギア油組成物の性能の総括を表2に示す。

【0067】

【表2】

表2

性能の総括	A	B	C	D	E	F
HT車軸疲労試験	不合格	不合格	合格	不合格	合格	合格
HT車軸EOT摩耗	2800 ppm	2700 ppm	210 ppm	170 ppm	180 ppm	130 ppm
HT軸受け試験	合格	合格	合格	合格	合格	合格
L-42車軸衝撃試験	不合格	不合格	合格	不合格	合格	不合格
ISOT Cu 重量減	38%	30%	9%	19%	11%	推定 19%
EP添加剤	SIB	SIB	ジ-n-ブチル ホリスルフィット	ジ-n-ブチル トリスルフィット	ジ-n-ブチル ホリスルフィット	ジ-n-ブチル トリスルフィット
CCT 重量減 (mg)	55	55	126	4	126	4
					好適	

【 0 0 6 8 】

HT -> 高温 注： (High Temperatureの省略形です)

Axle -> キアックスル

EOT Wear -> 試験後摩耗量 (Fe ppm) 注： (End of Testの略)

L-42 Axle shock test -> L-42キアックスルショック試験

種々の E P 添加剤の腐食による銅の重量減を表 3 に掲げる。

【 0 0 6 9 】

表 3

E P	C C T
S I B	5 5
ジ- t - ブチルポリスルフィド	1 2 6
ジ- t - ブチルジスルフィド	2
ジ- t - ブチルトリスルフィド	4
ジ- t - ブチルペンタスルフィド	4 6 6
ジ- t - ノニルポリスルフィド	7 3 1

銅腐食減量試験 (C C T 減量試験) 法を下記に説明する。

【 0 0 7 0 】

目的

この方法は銅に対する腐食性を測定することにより、E P 添加剤中の有効硫黄の活性度を決定するために使用される。

【 0 0 7 1 】

試験法の要約

秤量した銅片を E P 添加剤の中に浸漬し、3 時間 1 2 1 . 1 ° C (2 5 0 ° F) に加熱する。1 0 % のシアン化カリウム溶液を用いて腐食されたスケール (被膜) を取り除き、重量減 (m g 単位) を決定する。

【 0 0 7 2 】

方法

新しい銅片を最も近い 0.1 mg まで秤量する。秤量した銅片を試験管の中に入れ、 35 ± 0.1 g の試験する材料中に浸す。試験管と内容物を油浴の中に入れ、正確に 180 ± 5 分（3 時間 ± 5 分）の間浸漬する。次にピンセットを用いて銅片を取り出し、冷却させる。ヘプタンで銅片を洗滌し乾燥させる。ピンセットを用い銅片をシアン化物の入ったプラスチックの瓶の中に入れ、内容物をしばらくかき回す。銅片はシアン化物の溶液の中に 5 分よりも短い時間しか入れておいてはならない。ピンセットを用いて銅片を取り出し、ピンセットに挟んだまま流水を注ぐ。アセトンで銅片を洗滌し、残った柔らかい付着物をヘプタンで湿らせたタオルで擦り落す。最後に、乾燥した銅片を秤量し、重量減を決定する。 $CCT = (\text{全重量減}) \text{ mg}$ 。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 長寿命で熱安定性に優れたギア油組成物の提供

【解決手段】

- (a) 100℃における粘度が約4～32 cStの基油、
- (b) 硫黄活性種の最低レベルをもつ最低濃度のヒドロカルビルポリスルフィド、
- (c) ジヒドロカルビルジチオリン酸エステルまたは塩、および
- (d) ジヒドロカルビル（モノ）チオフォスフェートアミン塩から成り、フォスファイトを実質的に含まない改善されたギア油組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 0 7 2 7 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 3 0 6 5 3 0 5]

1. 変更年月日
[変更理由]

1 9 9 3 年 2 月 2 5 日
新規登録

住 所
氏 名

東京都港区虎の門四丁目 3 番 1 号 城山ヒルズ 1 5 階
エチル・ジャパン株式会社

2. 変更年月日
[変更理由]

2 0 0 2 年 1 月 2 4 日
住所変更

住 所
氏 名

東京都千代田区三番町 6 番 2 6 号
エチル・ジャパン株式会社